

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Docket No.: GR 97 P 2734

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : FRANK HINTERMAIER
Filed : Concurrently herewith
Title : CAPACITOR HAVING A BARRIER LAYER MADE OF A
TRANSITION METAL PHOSPHIDE, ARSENIDE OR SULFIDE



CLAIM FOR PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks,
Washington, D.C. 20231

Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 119,
based upon the German Patent Application 197 43 268.9, filed September 30, 1997.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted
herewith.

Respectfully submitted,


For Applicant

LAURENCE A. GREENBERG
REG. NO. 84,908

Date: September 24, 1998

LAURENCE A. GREENBERG
REG. NO. 29,308

Lerner and Greenberg, P.A.
Post Office Box 2480
Hollywood, FL 33022-2480
Tel: (954) 925-1100
Fax: (954) 925-1101

/tg

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Bescheinigung

jc518 U.S. PTO
09/161196



Die Siemens Aktiengesellschaft in München/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Kondensator mit einer Barrierschicht
aus einem Übergangsmetall-Phosphid,
-Arsenid oder -Sulfid"

am 30. September 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol H 01 L 27/108 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 24. August 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Aktenzeichen: 197 43 268.9

Brand

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Beschreibung

Kondensator mit einer Barriereschicht aus einem Übergangsmetall Phosphid, -Arsenid oder -Sulfid

5

Die Erfindung betrifft einen Kondensator in einer integrierten Schaltung, insbesondere in einem integrierten Halbleiterspeicher.

- 10 In integrierten Schaltungen stellt sich oft die Aufgabe, einen Kondensator mit geringem Platzbedarf bei ausreichend hoher Kapazität herzustellen. Als Kondensatordielektrikum werden daher zunehmend keramische Dünnschichten mit hoher Dielektrizitätskonstante eingesetzt. Es handelt sich dabei
- 15 meist um Oxyde, wie beispielsweise Strontiumtitanat (ST) oder Bariumstrontiumtitanat (BST) mit typischen ϵ -Werten im Bereich von 200 bis 600. Wird ein Kondensator mit ferroelektrischen Speichereigenschaften gewünscht, wird als Kondensatordielektrikum eine keramische Schicht mit geeigneten ferro-
- 20 elektrischen Eigenschaften verwendet, beispielsweise Strontium-Wismuth-Tantalat (SBT). Wie beispielsweise im Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34 (1995), Seiten 5224 bis 5229 beschrieben, werden diese keramischen Schichten üblicherweise durch Hochtemperaturprozesse in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre hergestellt.

- Daher muß zumindest die untere (erste) Elektrode, auf die das Dielektrikum aufgebracht wird, unter diesen Bedingungen stabil sein. Als geeignet haben sich Platin, Platinmetalle
- 30 (Ru, Ir) oder elektrisch leitfähige Metalloxide (RuO_2 , IrO_2) erwiesen. Diese Elektrodenmaterialien sind jedoch für Sauerstoff durchlässig, so daß die Oberfläche von angrenzenden Strukturen, beispielsweise in dem oben erwähnten Hochtemperaturprozeß, oxidieren können. Wird wie üblich, die erste Elektrode bei einer Anschlußstruktur aus Polysilizium oder
- 35 Wolfram mit anderen Schaltungselementen der integrierten Schaltung verbunden, oxidiert die Grenzschicht zwischen

Anschlußstruktur und Elektrode, wodurch der Widerstand merklich erhöht wird oder eine elektrische Unterbrechung eintritt. Wird TiN als Silizium-Diffusionsbarriere unter der Elektrode eingesetzt, oxidiert diese während des Hochtemperaturprozesses, wie in der oben angegebenen Literaturstelle
5 ebenfalls erläutert wird.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines Kondensators mit hoher Kapazität bei geringem Platzbedarf, bei dem
10 die genannten Probleme nicht auftreten. Diese Aufgabe wird durch einen Kondensator mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 und durch Herstellverfahren mit den Merkmalen der Patentansprüche 9 oder 10 gelöst.

15 Die Erfindung beruht auf dem Einsatz einer Barriereschicht, die im wesentlichen aus einer Verbindung zwischen einem Übergangselement (erste bis achte Nebengruppe des Periodensystems) einerseits und Phosphor, Schwefel oder Arsen andererseits besteht, es handelt sich also um Übergangsmetallphosphide, -Sulfide oder -Arsenide. Die Barriereschicht muß elektrisch leitfähig sein und eine ausreichende Beständigkeit
20 gegen Oxidation aufweisen, ferner muß sie die Diffusion von Sauerstoff ausreichend verringern. Diese Eigenschaften wurden für die genannten Substanzklassen nachgewiesen. Besonders für die Phosphide der frühen Übergangselemente (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) wurde eine hohe Stabilität gegenüber Säuren und Laugen und gegenüber Oxidation nachgewiesen (S. Motojima, T. Wakamatsu, K. Sugiyama, J. Less Comm. Met. 1981, 82, 379 und S. Motojima et al., J. Mater. Sci. 1996,
25 31(21), S. 5709-5715) Beispielsweise betragen die Temperaturgrenzen, bis zu denen die Verbindungen gegen eine Oxidation an Luft stabil sind, bei TiP 350°C, bei MoP 450°C, bei WP 600°C und bei HfP 1000°C. Auch die Zersetzungstemperaturen sind sehr hoch (größer 1300°C) viele Phosphide sind stabiler
30 als die entsprechenden Nitride (beispielsweise CrP, MoP, WP). Ferner sind sie leitfähig, der spezifische Widerstand der Raumtemperatur beträgt meist wenige mΩ/cm (R. L. Ripley, J.

Less Comm. Met. 1962, 4, 496). Die Eigenschaften der Übergangsmetall-Sulfide und -Arsenide sind denen der entsprechenden Phosphide grundsätzlich ähnlich.

- 5 Es können auch Gemische aus den genannten Verbindungen als Barriere eingesetzt werden, bspw. WP/TiP. Die genannten Verbindungen können ferner - zur Erzielung gewünschter Eigenschaften - dotiert werden, insbesondere mit anderen Metallen.
- 10 Für die Herstellung von Schichten aus den genannten Substanzen existieren sowohl physikalische Prozesse, beispielsweise Sputterprozesse, als auch chemische Verfahren wie beispielsweise CVD. In dem Artikel von I.M. Watson, J.A. Connor, R. Whyman, Thin Solid Films, 1991, 196, L21. ist ein CVD-Verfahren
- 15 für die Herstellung von CrP beschrieben, das als Precursor $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PH}_3)$ in einem Ofen (200 bis 350°C, 0,8 tor) verwendet, wobei sich eine Abscheiderate von einigen μ/h ergibt. Für die Herstellung von TiP auf Silizium oder Siliziumoxid ist in dem Artikel von C.H. Winter, T.S.
- 20 Lewkebandara, J.W. Proscia, Chem. Mater. 1995, 7, 1053. ein Abscheideverfahren beschrieben, das von $\text{TiCl}_4(\text{PH}_2\text{Cy})_2$ als Ausgangssubstanz ausgeht (Cy = Cyclohexyl). Weitere Daten des Prozesses sind eine Temperatur von 350 bis 600°C und ein Druck von 0,1 tor. Weitere Herstellverfahren sind in den Ausführungsbeispielen angegeben.

- Die Herstellung von Sulfiden und Arseniden kann analog erfolgen, also insbesondere durch Temperung in einer Atmosphäre, die H_2S bzw. AsH_3 enthält, oder durch einen CVD-Prozeß mit
- 30 den Metallchloriden, H_2 und H_2S bzw. AsH_3 .

- Die Barrierschicht ist unterhalb des Kondensatordielektrikums und oberhalb der nächstfolgenden nicht oxidationsbeständigen Struktur angeordnet. Bei einer ggf. vorhandenen
- 35 Anschlußstruktur ist sie vorzugsweise oberhalb dieser angeordnet, also zwischen Anschlußstruktur und erster Elektrode oder zwischen erster Elektrode und Kondensatordielektrikum.

Bei einer Anschlußstruktur aus einem oxidationsbeständigen Material kann die Barrierschicht auch unterhalb dieser angeordnet sein, z. B. an der Grenzfläche zu diesem Substrat.

5 Wird auf eine Anschlußstruktur verzichtet, kann die Barrierschicht auch zwischen Elektrode und Substrat angeordnet sein. In jedem Fall muß die Barrierschicht so angeordnet und dimensioniert sein, daß bei der Herstellung des Kondensator-dielektrikums Diffusionspfade für Sauerstoff wirksam unterbrochen sind. Sie muß also immer die gesamte Grenzfläche zwi-
10 schen den betroffenen Strukturen bedecken (beispielsweise mindestens die gesamte Grenzfläche zwischen erster Elektrode und Kondensatordielektrikum oder zwischen Anschlußstruktur und erster Elektrode).

15 Bei Einsatz in einer integrierten Halbleiterschaltung mit mehreren Kondensatoren dürfen benachbarte Kondensatoren nicht durch die Barrierschicht kurzgeschlossen werden. Sie muß daher in geeigneter Weise strukturiert vorliegen. Dies kann entweder durch eine selektive Herstellung oder durch eine
20 ganzflächige Herstellung mit anschließender Ätzung erreicht werden. Beispielsweise sind Ion-Milling oder Sputter-Ätzen geeignet, die rein physikalische Ätzmethoden darstellen. Mit einer alkalischen Ätzlösung ist ferner ein naßchemisches Ätzverfahren möglich.

25 Als Material für die Anschlußstruktur kommt insbesondere Polysilizium oder Wolfram in Betracht. Die erste Elektrode besteht vorzugsweise aus einem Pt-haltigen, Ru-haltigen, Rh-haltigen oder Ir-haltigen Material. Für das Dielektrikum kann
30 u.a. BST ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$), SBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$), PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) oder PLT (La-dotiertes PZT) eingesetzt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen, die in den Zeichnungen dargestellt sind, näher
35 erläutert.

FIG 1 und 2 zeigen eine Speicherzelle einer integrierten Halbleiterschaltung mit einem Kondensator gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung.

5 FIG 3 und 4 zeigen ein weiteres Ausführungsbeispiel.

FIG 1: Der Kondensator wird als Speicherkondensator in einem integrierten Halbleiterspeicher, insbesondere einem DRAM oder FRAM, eingesetzt. Die Figur zeigt ein Siliziumsubstrat 1 mit
10 einem darauf angeordneten MOS-Transistor, der zwei dotierte Gebiete 3, 4 und ein isoliert auf dem Substrat aufgebracht Gate 5 umfaßt. Nichtaktive Bereiche der Schaltung sind mit einer Isolation 2 bedeckt. Eine Isolationsschicht 6 bedeckt den Transistor, wobei eine Anschlußstruktur 7 zum dotierten
15 Gebiet 3 vorgesehen ist. Das andere dotierte Gebiet 4 ist über eine weitere Anschlußstruktur 8 mit einer Bitleitung 9 verbunden. In diesem Fall besteht die Anschlußstruktur 7 aus Wolfram, mit dem ein in die Isolationsschicht 6 geätztes Kontaktloch aufgefüllt wird. Die Isolationsschicht 6 kann aus
20 Siliziumoxid oder -Nitrid bestehen. Zur Herstellung der Barrierschicht wird die nun vorliegende Struktur in einer PH_3 -Athmosphäre getempert. Dabei reagiert das W mit dem PH_3 , so daß WP 10 auf der Anschlußstruktur 7 in selbstjustierter Weise gebildet wird. Typische Parameter für die Temperung
25 sind eine Temperatur von 800 bis 1100°C und ein Druck von 0,1 bis 10 tor PH_3 . Ein Teil der Anschlußstruktur 7 wird also direkt in WP überführt. Die Schichtdicke der Barriere 10 kann über die Zeitdauer der Temperung eingestellt werden, ein typischer Wert ist etwa 30 nm.

30

FIG 2: Nun wird die untere Elektrode 11 des Kondensators aufgebracht, beispielsweise durch Sputtern einer etwa 30 nm dicken Pt-Schicht und geeignete Strukturierung. Anschließend wird ein hoch- ϵ -Dielektrikum 12 abgeschieden, wobei nun das
35 Wolframphosphid während des Abscheidens als Barriere gegen eindiffundierenden Sauerstoff wirkt und die Oxidation der Anschlußstruktur 7 verhindert. Schließlich wird eine zweite

Elektrode 13 des Kondensators beispielsweise aus Platin hergestellt. Im beschriebenen Beispiel stellt sie die sogenannte Commonplate für alle Kondensatoren dar.

5 FIG 3: Beim zweiten Ausführungsbeispiel wird von der gleichen vorgefertigten Grundstruktur wie beim ersten Ausführungsbeispiel ausgegangen, also einem Substrat mit einem MOS-Transistor, der mit einer Isolationsschicht 6 abgedeckt ist, wobei eine Anschlußstruktur 7 durch diese Isolationsschicht 6
10 hindurch mit einem dotierten Gebiet 3 des Transistors verbunden ist. Auf diese Struktur wird nun die Barrierschicht 10 ganzflächig durch eine CVD-Abscheidung aufgebracht. Dazu wird ein Gemisch von Wolfram-Chlorid (WCl_6), Wasserstoff (H_2) und Phosphin (PH_3) in einer Kammer erzeugt. Bei einer Temperatur
15 von 400 bis 800°C und einem Druck von 0,1 bis 10 tor wird Wolframphosphid (WP) auf der gesamten Oberfläche abgeschieden. Alternativ kann auch Tantalphosphid aus den Ausgangsmaterialien $TaCl_5$, H_2 und PH_3 in einem CVD-Prozeß abgeschieden werden. Darauf wird als Material der unteren Elektrode 11
20 Platin aufgebracht.

FIG 4: Die beiden Schichten 10, 11 werden mit Hilfe einer Phototechnik in einem Ätzprozeß strukturiert, so daß eine erste Elektrode 11 gebildet wird, die dann auf der Barrierschicht 10 aufliegt. Wie im ersten Ausführungsbeispiel wird
25 der Kondensator durch Herstellen des Kondensatordielektrikums 12 und der zweiten Elektrode 13 fertiggestellt.

Die Barrierschicht 10 kann auch auf der ersten Elektrode 11
30 angeordnet werden. Da sie in diesem Fall auch die Flanken der ersten Elektrode bedecken muß, wird zweckmäßigerweise zunächst die erste Elektrode strukturiert und dann die Barrierschicht aufgebracht. Die erste Elektrode und die Barrierschicht können aber auch gemeinsam strukturiert werden, dann
35 müssen die Flanken der ersten Elektrode bspw. durch einen Spacer aus dem Material der Barriere abgedeckt werden.

Patentansprüche

1. Kondensator in einer integrierten Halbleiterschaltung mit einer ersten Elektrode (11), die direkt oder über eine
5 Anschlußstruktur (7) an ein dotiertes Gebiet (3) in einem Halbleitersubstrat (1) angeschlossen ist, mit einer zweiten Elektrode (13), mit einem Kondensatordielektrikum (12), das die erste und zweite Elektrode voneinander isoliert,
10 mit einer Barrierschicht (10), die im wesentlichen aus einer Verbindung zwischen einem Übergangselement und Phosphor, Schwefel oder Arsen besteht und unterhalb des Kondensatordielektrikums (12) angeordnet ist.
- 15 2. Kondensator nach Anspruch 1, bei dem die Barrierschicht (10) direkt unterhalb des Kondensatordielektrikums (12) angeordnet ist und die gesamte Grenzfläche zwischen erster Elektrode (11) und Kondensatordielektrikum (12) bedeckt.
- 20 3. Kondensator nach Anspruch 1, bei dem die Barrierschicht (10) unterhalb der ersten Elektrode (11) angeordnet ist und die gesamte Grenzfläche zwischen erster Elektrode (11) und Anschlußstruktur (7) oder die gesamte Grenzfläche zwischen
25 erster Elektrode (11) oder Anschlußstruktur (7) und dotiertem Gebiet (3) bedeckt.
4. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Kondensatordielektrikum aus einem dielektrischen oder ferroelektrischen Material mit einem Wert von $\epsilon > 100$, insbesondere BST, SBT, PZT oder PLT besteht.
30
5. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die erste Elektrode aus einem Pt-haltigen, Ru-haltigen, Rh-haltigen oder Ir-haltigen Material besteht.
35
6. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einer Anschlußstruktur (7) aus Polysilizium oder Wolfram.

Zusammenfassung

Kondensator mit einer Barrierschicht aus einem Übergangsmetall Phosphid, -Arsenid oder -Sulfid

5

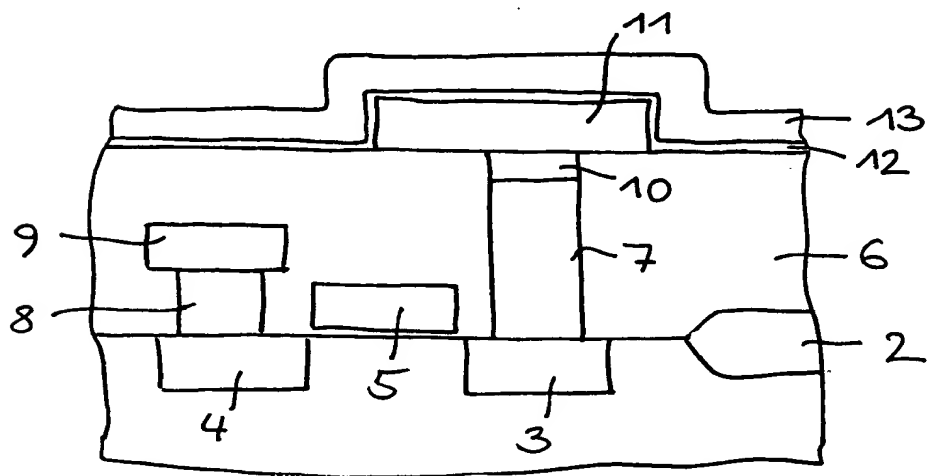
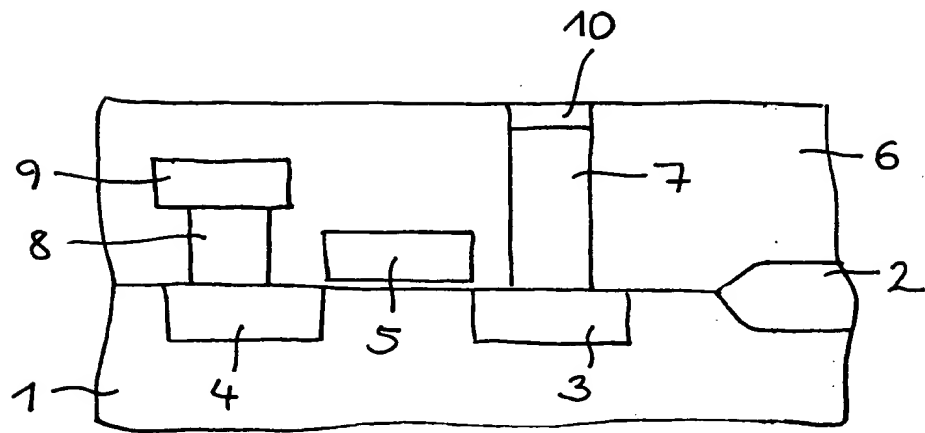
Bei einem Kondensator, insbesondere mit einer hoch- ϵ -dielektrischen oder ferroelektrischen Schicht als Kondensatordielektrikum, ist unterhalb des Kondensatordielektrikums eine Barrierschicht vorgesehen, die im wesentlichen aus einer

10

Verbindung zwischen einem Übergangselement und Phosphor, Schwefel oder Arsen besteht. Diese sauerstoffundurchlässige Barrierschicht verhindert eine Oxidation tieferliegender Strukturen bei Hochtemperaturprozessen, insbesondere bei der Herstellung des Kondensatordielektrikums.

15

sig. Fig. 2



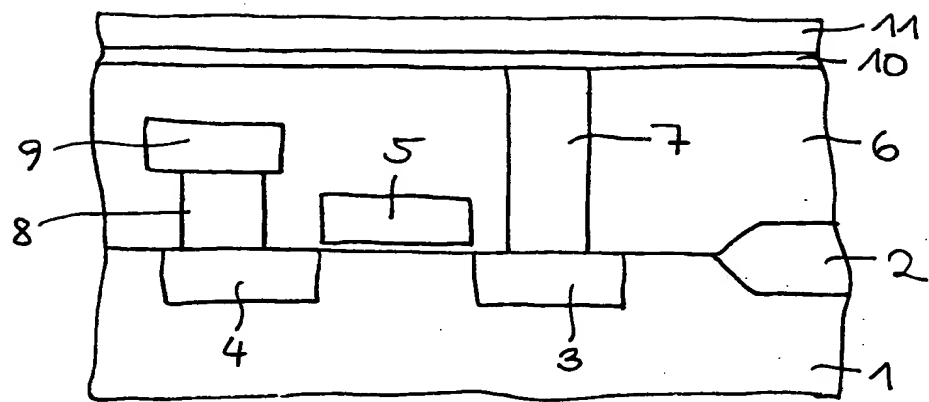


Fig. 3

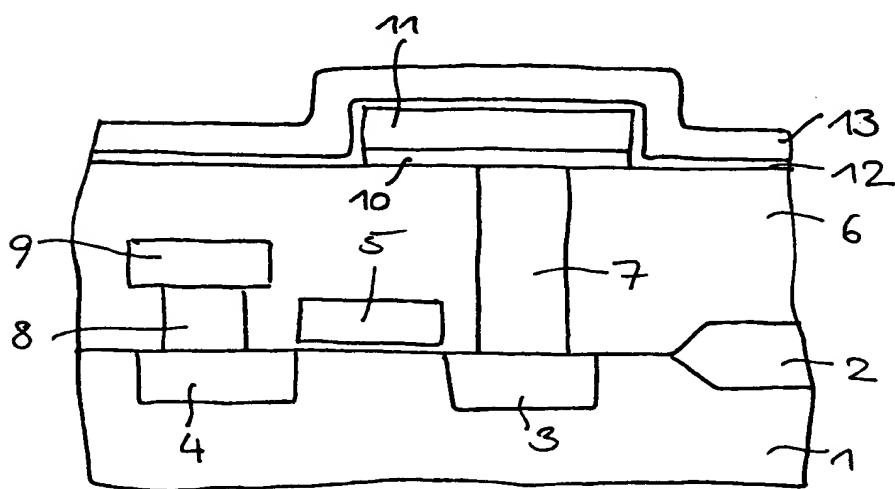


Fig. 4



Creation date: 03-17-2004
Indexing Officer: WDENEKE - WOSSEN DENEKE
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 09161196

Legal Date: 05-22-2000

| No. | Docode | Number of pages |
|-----|--------|-----------------|
| 1 | FOR | 24 |
| 2 | NPL | 8 |

Total number of pages: 32

Remarks:

Order of re-scan issued on

